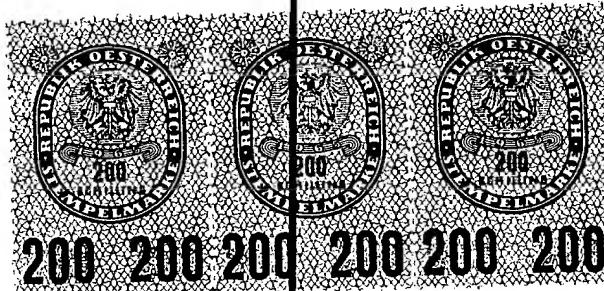


5
TUS 98/16969

REC'D 28 APR 1998
WIPO PCT

ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

1014 WIEN, KOHLMARKT 8 - 10



Aktenzeichen A 597/97

Das Österreichische Patentamt bestätigt, daß

**die Firma Steirerbrau Aktiengesellschaft
in 8020 Graz, Reininghausstraße 1 - 7,**

am **8. April 1997** eine Patentanmeldung betreffend

"Verfahren zur Herstellung von kaltfiltriertem Bier",

überreicht hat und daß die beigeheftete Beschreibung samt Zeichnungen mit der ursprünglichen, zugleich mit dieser Patentanmeldung überreichten Beschreibung samt Zeichnungen übereinstimmt.

PRIORITY DOCUMENT

Österreichisches Patentamt

Wien, am 20. März 1998

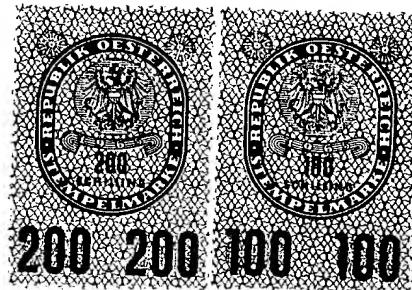
Der Präsident:

i. A.



Kanzleirat FÜHLINGER
Fachoberinspektor





ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT
Verwaltungsstellen-Direktion
340,- S Kanzleigebühr
bezahlt. *Boel.*

AT PATENTSCHRIFT

⑪ Nr.

⑬ Patentinhaber: Steirerbrau Aktiengesellschaft
A-8020 Graz, Stmk. (AT)

⑭ Gegenstand: Verfahren zur Herstellung von kalt-
filtriertem Bier

⑯ Zusatz zu Patent Nr.

⑰ Umwandlung aus GM

⑲ Ausscheidung aus:

⑳ ㉑ Angemeldet am: 08. April 1997

㉓ ㉔ ㉕ Unionspriorität:

㉗ Beginn der Patentdauer:

Längstmögliche Dauer:

㉘ Ausgegeben am:

㉙ Erfinder:

㉛ Abhängigkeit:

㉜ Entgegenhaltungen, die für die Beurteilung der Patentierbarkeit in Betracht gezogen wurden:

1/2

Verfahren zur Herstellung von kaltfiltriertem Bier

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kaltfiltriertem Bier, wobei Bier durch ein Membranfilter filtriert wird, welches während der Filtration zunehmend verblockt, worauf die Filtration durch dieses Membranfilter gestoppt, das Membranfilter gereinigt und danach zur neuerlichen Filtration eingesetzt wird.

Bier muß aufgrund der langen Vertriebswege entkeimt werden, um es lagerfähig zu machen. Heutzutage wird das Bier zur Entkeimung in erster Linie pasteurisiert. Dazu wird das Bier, z.B. in Flaschen oder Dosen abgefüllt, auf eine Temperatur zwischen 62 und 68°C erhitzt, wodurch die Keime abgetötet werden.

Dieses Pasteurisieren ist jedoch energieaufwendig. Ferner hat es den Nachteil, daß die zugeführte Energie chemische Reaktionen auslösen kann, die das Produkt beeinträchtigen und nur schwer beherrschbar sind. Durch diese Reaktionen kann z.B. der Geschmack des Produktes nachteilig verändert werden ("Pasteur-Geschmack"), und es besteht darüberhinaus die Gefahr, daß sich unerwünschte Derivate bilden. Das Pasteurisieren ist somit ein relativ teures, qualitätsminderndes, energieaufwendiges und daher umweltbelastendes Entkeimungsverfahren.

Als weiteres Entkeimungsverfahren ist die Kaltfiltration durch eine Membran bekannt. Kaltfiltrierte Biere werden z.B. in den USA, Japan und Korea als sogenannte "Draft-Biere" angeboten. In Europa sind diese Biere verboten, da sie technische Enzyme enthalten. Mit diesen technischen Enzymen wird einem Nachteil der Kaltfiltration entgegengesteuert, der dieser Technik anhaftet: die rasche Verblockung des Filters im Laufe der Filtration. Diese Verblockung reduziert die Standzeit des Filters und verteuert die Bierproduktion, da Membranfilter teuer sind.

Ein weiterer, wesentlicher Nachteil besteht darin, daß die Verblockung der Membran unberechenbar und plötzlich auftritt, ohne daß ein Zusammenhang mit den üblichen Kenngrößen, wie z.B. Gesamtstickstoff, % Stammwürze, erkennbar ist.

Eine vollständig verblockte Membran läßt sich mit den im Stand der Technik bekannten Reinigungsverfahren nicht mehr befriedigend reinigen, was die Standzeit des Filters natürlich empfindlich verkürzt.

Die Erfindung stellt sich daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von kaltfiltriertem Bier bereitzustellen, welches die obigen Nachteile nicht aufweist, bei welchem Verfahren somit der Bierproduzent nicht mehr von einer plötzlich auftretenden Verblockung des Membranfilters überrascht wird.

Die vorliegende Erfindung stellt sich ferner die Aufgabe, die Standzeiten von Membranfiltern zu erhöhen.

Die Aufgabe wird bei einem Verfahren zur Herstellung von kaltfiltriertem Bier, bei welchem Bier durch ein Membranfilter filtriert wird, welches während der Filtration zunehmend verblockt worauf die Filtration durch dieses Membranfilter gestoppt, das Membranfilter gereinigt und danach zur neuerlichen Filtration eingesetzt wird, erfundungsgemäß dadurch gelöst, daß die Filtration zu einem Zeitpunkt gestoppt wird, an dem das Membranfilter noch nicht vollständig verblockt ist, wobei dieser Zeitpunkt durch Bestimmen des Strömungspotentials am bzw. des Zetapotentials des Membranfilter(s) bestimmt wird.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß sich das Strömungspotential bzw. das aus dieser Meßgröße errechenbare Zetapotential bestimmter Membranfilter in jenem pH-Bereich, in welchem Bier produziert bzw. filtriert wird, mit dem Verblockungsgrad ändert und somit ein guter und fast quantitativer Indikator für den Verblockungsgrad ist. Durch

Bestimmen des Strömungspotentials bzw. des Zetapotentials der Membran kann somit der Verblockungszustand erkannt werden.

Es ist bekannt, daß Membranfilter auf zweifache Weise wirken können. Sie können als Sieb wirken, wobei Teilchen, die größer sind als die Poren des Filters, auf mechanische Weise aus dem Medium filtriert werden. Es ist auch bekannt, daß Membranfilter noch auf eine zweite Weise wirken können, nämlich durch elektrostatische Anziehung. Partikel mit einem Durchmesser weit unterhalb der Porengröße des Filtermediums werden abgeschieden, wenn das Zetapotential des Filtermediums und der Partikel entgegengesetzte Vorzeichen aufweisen (Werbebrochure SD 872h G der Firma Pall Filtrationstechnik, Deutschland).

Unbekannt ist jedoch, daß das Zetapotential herangezogen werden kann, den Verblockungszustand eines Membranfilters zu bestimmen.

Naturgemäß hängt das Zetapotential eines Membranfilters auch von der chemischen Natur des Filters ab. Es ist dem Fachmann jedoch ein leichtes, in Kenntnis der vorliegenden Erfindung zur Bierfiltration jene Membranfilter auszuwählen, bei denen sich das Zetapotential mit dem Verblockungsgrad in einem genügend großen Ausmaß ändert, daß die Verblockung des Membranfilters on-line während der Filtration meßtechnisch verfolgt werden kann und der Filtrationsbetrieb durch dieses Filter eingestellt werden kann, bevor eine vollständige Verblockung eintritt.

Es hat sich ferner gezeigt, daß eine Reinigung eines noch nicht vollständig verblockten Filters wesentlich leichter gelingt und eine höhere Standzeit dieses Filters ermöglicht, als die Reinigung eines vollständig verblockten Filters.

Eine bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß die Filtration zu einem

Zeitpunkt gestoppt wird, an dem das Zetapotential des Membranfilters auf maximal 20% des Wertes, den es im ungebrauchten Zustand aufweist, gesunken ist, d.h. nicht mehr als 80% verblockt ist.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Membranfilter eingesetzt wird, welches aus Polyamid besteht, und daß die Filtration gestoppt wird, wenn das Zetapotential, gemessen bei einem pH von 4,2, den Wert - 5 mV überschreitet.

Zweckmäßigerweise wird das Bier vor Filtration durch das Membranfilter vorfiltriert. Zur Vorfiltration wird insbesondere Kieselgur eingesetzt. Auch eine Kombination von Kieselgur- und Tiefenfiltration ist zweckmäßig.

Die Erfindung betrifft auch eine Filtrationsanlage zur Kaltfiltration von Bier, welche Anlage eine Zuleitung für zu filtrierendes Bier, ein Membranfilter und eine Ableitung für filtriertes Bier aufweist und dadurch gekennzeichnet ist, daß als Bypass eine Meßzelle mit einem Membranfilter und Elektroden zur Bestimmung des beim Durchgang des zu filtrierenden Bieres durch das Membranfilter der Meßzelle resultierenden Strömungspotentials bzw. des Zetapotentials vorgesehen ist.

Die Erfindung betrifft darüberhinaus noch eine Filtrationsanlage zur Kaltfiltration von Bier, welche Anlage eine Zuleitung für zu filtrierendes Bier, ein Membranfilter und eine Ableitung für filtriertes Bier aufweist, und dadurch gekennzeichnet ist, daß am Membranfilter Elektroden zur Bestimmung des beim Durchgang des zu filtrierenden Bieres durch das Membranfilter resultierenden Strömungspotentials bzw. des Zetapotentials vorgesehen sind. Bei dieser Ausführungsform wird das Zetapotential somit nicht an einer Meßzelle, die als Bypass zum Membranfilter geschaltet ist, gemessen, sondern am Membranfilter direkt.

Die Erfindung wird nachfolgend noch näher beschrieben.

Das Zetapotential von Membranfiltern wurde mit dem Elektrokinetic Analyzer EKA der Anton Paar GmbH, Österreich, bestimmt. Diese Messung beruht auf der Methode des Strömungspotentials bzw. des Strömungsstroms. Die Filter werden von einem Elektrolyt durchströmt, und das Potential (Strömungspotential) bzw. der Strom (Strömungsstrom), das (der) durch Abscheren von Gegenionen erzeugt wird, wird mit Elektroden erfaßt, und mit dieser Meßgröße wird das Zetapotential errechnet (siehe unten).

Die Meßzelle, mit welcher das Strömungspotential bzw. das Zetapotential bestimmt wurde, ist in der Figur 1 schematisch dargestellt.

Die Bezugsziffer 1 bezeichnet die Meßzelle, in der das Membranfilter 2 in einer Filterhalterung 3, 4 aus Teflon verwerfungsfrei eingespannt ist. Die Filterhalterung 3, 4 sind die Endstücke zweier Kolben 5 bzw. 6, die im zylindrischen Teil 7 der Meßzelle 1 verschiebbar gelagert sind.

Die Endstücke 3, 4 der Kolben 5 bzw. 6 besitzen feine Bohrungen 10 und 11 für die zu filtrierende Flüssigkeit und drücken die perforierten Elektroden 8 und 9 gegen das Membranfilter 2. Die Elektroden 8 und 9 stehen mit den beiden elektrischen Anschlüssen 12 und 13, die im Inneren der Kolben 5 und 6 verlaufen, in Verbindung, sodaß das beim Durchströmen der Membran 2 aufgebaute Strömungspotential gemessen werden kann. Die Elektroden sind bevorzugt Silber- bzw. Silberchloridelektroden, die bei Stromdurchtritt eine geringe Polarisierung aufweisen. Die Kolben 5 und 6 sind in den Dichtungen 14 bzw. 15 so gelagert, daß sie einerseits verschiebbar sind und andererseits keine Flüssigkeit aus der Meßzelle 1 austreten kann.

Die zu filtrierende Flüssigkeit gelangt über die Zuleitung 16 in den zylindrischen Teil 7 der Meßzelle 1, strömt durch die feinen Bohrungen 10 des Kolbens 6, durch die Elektrode 8 und durch das Membranfilter 2. Die filtrierte Flüssigkeit strömt durch die Elektrode 9, passiert die feinen Bohrungen 11 des Kolbens und verläßt die Meßzelle durch die Ableitung 17. Beim Durchgang der Flüssigkeit durch das Membranfilter 2 wird ein elektrisches Potential aufgebaut, welches über die Elektroden 8 und 9 abgenommen wird.

Zur Bestimmung des Zetapotentials aus dem gemessenen Strömungspotential bzw. Strömungsstrom ist zusätzlich noch (nicht dargestellt) die Messung der Druckdifferenz in der Meßzelle zwischen Zuleitung 16 und Ableitung 17, der Leitfähigkeit der zu filtrierenden Flüssigkeit und ihrer Viskosität erforderlich. Aus diesen Meßgrößen errechnet sich das Zetapotential bekanntermaßen wie folgt:

$$\text{Zetapotential} = \frac{U}{\Delta p} \cdot \frac{LF \cdot \eta}{\epsilon \cdot \epsilon_0}$$

wobei U das Strömungspotential ist, Δp die Druckdifferenz bedeutet, LF die Leitfähigkeit ist, η die Viskosität und $\epsilon \epsilon_0$ die Dielektrizitätskonstante ist.

Die Veränderung des Zetapotentials des Membranfilters mit zunehmender Verblockung ist in der Figur 3 dargestellt. Diese Figur ist ein Diagramm, in welchem als Ordinate das Zetapotential in Millivolt und als Abszisse der pH-Wert, bei welchem das Zetapotential bestimmt wurde, aufgetragen ist. Der pH-Wert der Elektrolytlösung (0,001 n wässrige KCl-Lösung) wurde mittels 0,1 n HCl bzw. mit 0,1 n NaOH eingestellt. Die vorgegebene Druckdifferenz betrug 350 mbar.

Das Diagramm wurde erhalten, indem zunächst von einem neuen, d.h. ungebrauchten, Membranfilter aus Polyamid (Type NB, Hersteller: Pall Filtrationstechnik GmbH, D-6072 Dreieich 1, Deutschland) bei verschiedenen pH-Werten mit der oben beschriebenen Meßzelle die Zetapotentiale bestimmt wurden.

Die Ergebnisse sind für das ungebrauchte Membranfilter als Kurve "a" eingetragen. Es ist ersichtlich, daß das ungebrauchte Filter bei alkalischem pH ein Zetapotential von etwa -18 mV aufweist, und daß das Zetapotential mit kleiner werdendem pH ansteigt und bei einem pH von etwa 3 schließlich den Wert Null erreicht.

Die Kurve "b" zeigt die Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert des obigen Filters bei gleichen Meßbedingungen, wie sie oben angegeben sind, jedoch nachdem es bereits zur Filtration von Bier eingesetzt wurde und aus diesem Grund zum Teil verblockt ist. Wie ersichtlich, wird das Zetapotential durch die teilweise Verblockung etwas angehoben und erreicht bei pH-Werten von etwa 7 nur mehr einen Wert von etwa -15 mV.

Die Kurve "c" wurde für das gleiche Membranfilter aufgenommen, nachdem es vollkommen verblockt war. Es ist ersichtlich, daß sich das Zetapotential mit dem pH-Wert nur noch wenig ändert und selbst im alkalischen Bereich nicht kleiner als etwa -2 mV wird.

Das verwendete Membranfilter aus Polyamid ist im erfindungsgemäßen Verfahren deshalb gut geeignet, da sich das Zetapotential beim pH-Wert, den das zu filtrierende Bier aufweist (etwa pH=4,2), mit zunehmender Verblockung stark ändert. Wie der Figur 3 entnommen werden kann, weist dieses Membranfilter bei diesem pH-Wert zu Beginn der Filtration ein Zetapotential von etwa -8 mV auf. Das vollkommen verblockte Membranfilter besitzt ein Zetapotential von etwa -2 mV.

Figur 2 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Filtrationsanlage mit einer Filtrationskammer 18, welche eine Meßzelle 22, wie sie in der Figur 1 gezeigt ist, als Bypass geschaltet aufweist. In der Filtrationskammer 18 befinden sich Membranfilterkerzen 19.

Das zu filtrierende Bier wird über die Zuleitung 20 der Filtrationskammer 18 zugeführt, strömt durch die Filterkerzen (Membranfilter) 19, und das filtrierte Bier verläßt über die Ableitungen 21 die Filtrationskammer 18.

Die Meßzelle ist in der Figur 2 ohne Details dargestellt. Der Fluß durch die Meßzelle 22 muß so geregelt sein, daß pro cm^2 Membranfilteroberfläche gleich viel Bier gefiltert wird, wie pro cm^2 Membranfilteroberfläche in der Filtrationskammer 18.

Die starke Änderung des Zetapotentials des Filterteststückes 2 (Fig. 1) in der Meßzelle 1 während der Filtration ermöglicht Aussagen über den Zustand der Filterkerzen 19 in der Filtrationskammer 18.

Die Entdeckung, daß das Zetapotential des Filters mit dem Verblockungszustand gut korreliert, kann somit in der Bierfiltration folgendermaßen vorteilhaft angewandt werden:

1. Durch ständige Beobachtung der Veränderung des Strömungspotentials bzw. des Zetapotentials des Membranfilters während der Filtration kann der Verblockungsgrad des Membranfilters festgestellt werden, sodaß ein vollständiges Verblocken nicht mehr überraschend bzw. unvorhergesehen auftritt und rechtzeitig Maßnahmen für den Filterwechsel getroffen werden können.
2. Die Filtration kann abgebrochen werden, bevor das Membranfilter vollständig verblockt ist. Dies ermöglicht eine leichtere Reinigung des Filters. Es hat sich gezeigt, daß die verblockenden Substanzen von einem vollkommen verblockten

Filter durch herkömmliche Reinigungsverfahren nur schwierig bzw. nicht mehr vom Membranfilter abgelöst werden können, sodaß ein derartiges Filter eine dementsprechend kurze Standzeit aufweist.

Wird jedoch die Filtration abgebrochen, bevor das Filter vollständig verblockt ist, so gelingt die Reinigung besser und kann das Filter öfter wiederverwendet werden. Im Fall des obigen Polyamid-Filters konnte der Anmelder feststellen, daß die verblockenden Substanzen vom Filter weitgehend wieder entfernt werden können, wenn die Filtration zu einem Zeitpunkt abgebrochen wird, an dem das Zetapotential nicht mehr als etwa 80% seines Anfangswertes verloren hat, d.h. nicht mehr als 80% verblockt ist.

3. Der Erfolg eines Reinigungsverfahrens kann überprüft werden, indem das Zetapotential des gereinigten Membranfilters bestimmt wird: Durch die Reinigung wird das Zetapotential der Membran wieder dem Ausgangswert angenähert. In dem Ausmaß, wie der Ausgangswert nicht mehr erreicht werden kann, ist die Reinigung unvollständig.

Auf diese Weise können auch Reinigungsverfahren auf ihre Tauglichkeit untersucht bzw. optimiert werden.

4. Die Alterung eines Membranfilters aufgrund oftmaliger Verwendung kann verfolgt werden, wodurch die verbleibende Reststandzeit besser abgeschätzt werden kann.

5. Mittels Zetapotentialmessungen können auch Filtermaterialien und Filterhilfsmittel (z.B. Kieselgur, Bentonite, Perlite, PVPP) auf ihre Eignung zur Bierfiltration untersucht werden, indem die Wechselwirkung der verblockenden Substanzen aus liquiden Systemen mit dem Filtermaterial bzw. den Filterhilfsmitteln vorgenommen werden kann.

6. Auch die Standzeit von Filtermembranen kann mittels Zetapotentialmessungen abgeschätzt werden, indem die spezifische Membranbelastung (hl/m^2) bis zum Verblocken bestimmt wird.

Es ist dem Fachmann klar, daß sich im erfindungsgemäßen Verfahren insbesondere Membranfilter gut eignen, deren Zetapotential sich in Abhängigkeit vom Verblockungszustand genügend stark ändert. Dies festzustellen ist jedoch für den Fachmann durch einfaches Ausprobieren leicht möglich.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von kaltfiltriertem Bier, wobei Bier durch ein Membranfilter filtriert wird, welches während der Filtration zunehmend verblockt worauf die Filtration durch dieses Membranfilter gestoppt, das Membranfilter gereinigt und danach zur neuerlichen Filtration eingesetzt wird,
dadurch gekennzeichnet, daß die Filtration zu einem Zeitpunkt gestoppt wird, an dem das Membranfilter noch nicht vollständig verblockt ist, wobei dieser Zeitpunkt durch Bestimmen des Strömungspotentials am bzw. des Zetapotentials des Membranfilter(s) bestimmt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Filtration zu einem Zeitpunkt gestoppt wird, an dem das Strömungspotential bzw. das Zetapotential des Membranfilters auf maximal 20% des Wertes, den es im ungebrauchten Zustand aufweist, gesunken ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Membranfilter eingesetzt wird, welches aus Polyamid besteht, und daß die Filtration gestoppt wird, wenn das Zetapotential, gemessen bei einem pH von 4,2, den Wert - 5 mV überschreitet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Bier vor Filtration durch das Membranfilter vorfiltriert wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Vorfiltration Kieselgur eingesetzt wird.

6. Filtrationsanlage zur Kaltfiltration von Bier, welche Anlage eine Zuleitung für zu filtrierendes Bier, ein Membranfilter und eine Ableitung für filtriertes Bier aufweist,

dadurch gekennzeichnet, daß

eine Meßzelle (22) mit einem Membranfilter (2) und Elektroden (8; 9) zur Bestimmung des beim Durchgang des zu filtrierenden Bieres durch das Membranfilter (2) der Meßzelle (22) resultierenden Strömungspotentials bzw. des Zetapotentials als Bypaß vorgesehen ist.

7. Filtrationsanlage zur Kaltfiltration von Bier, welche Anlage eine Zuleitung für zu filtrierendes Bier, ein Membranfilter und eine Ableitung für filtriertes Bier aufweist,

dadurch gekennzeichnet, daß

am Membranfilter Elektroden zur Bestimmung des beim Durchgang des zu filtrierenden Bieres durch das Membranfilter resultierenden Strömungspotentials bzw. des Zetapotentials vorgesehen sind.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kaltfiltriertem Bier, wobei Bier durch ein Membranfilter filtriert wird, welches während der Filtration zunehmend verblockt, worauf die Filtration durch dieses Membranfilter gestoppt, das Membranfilter gereinigt und danach zur neuerlichen Filtration eingesetzt wird, und ist dadurch gekennzeichnet, daß die Filtration zu einem Zeitpunkt gestoppt wird, an dem das Membranfilter noch nicht vollständig verblockt ist, wobei dieser Zeitpunkt durch Bestimmen des Strömungspotentials bzw. des Zetapotentials des Membranfilters bestimmt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht insbesondere eine Erhöhung der Standzeit von Membranfiltern bei der Bierproduktion. (Fig. 3)

1/2

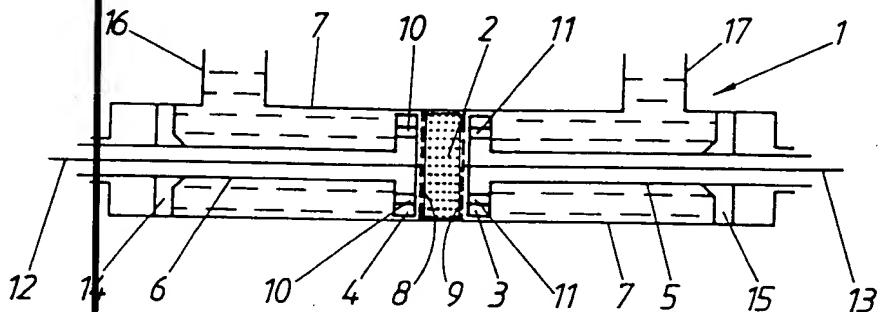


FIG. 1

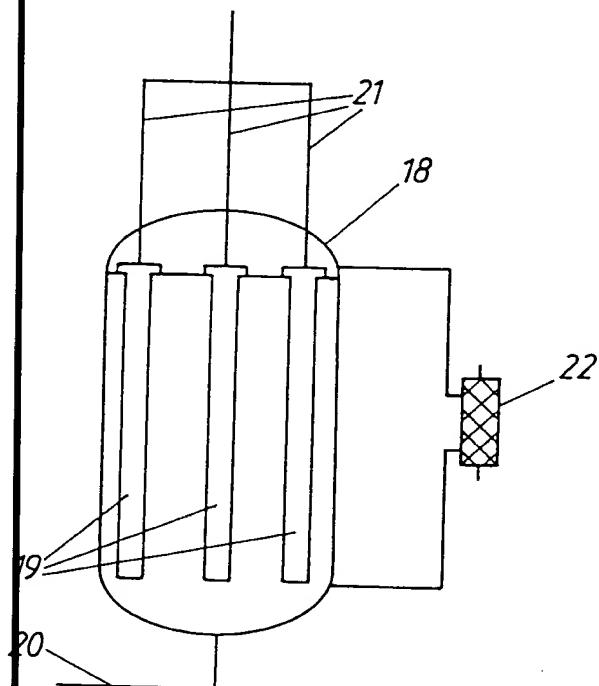


FIG. 2

A 597/97-1

2/2

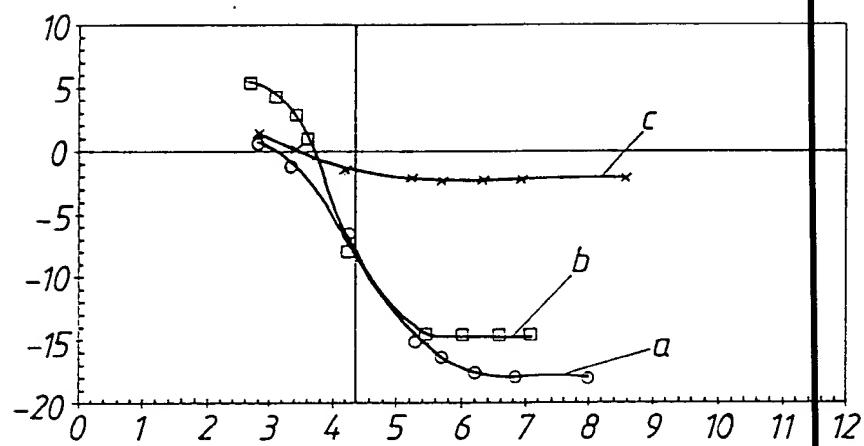


FIG. 3